

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-330610

(43) 公開日 平成10年(1998)12月15日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
C 0 8 L 71/12		C 0 8 L 71/12	
C 0 8 J 5/16	C E T	C 0 8 J 5/16	C E T
5/18	C E Z	5/18	C E Z
C 0 8 L 25/00		C 0 8 L 25/00	
F 1 6 C 33/20		F 1 6 C 33/20	A
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平9-139716

(22) 出願日 平成9年(1997)5月29日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 吉田 和郎

千葉県袖ヶ浦市中袖5番地1 旭化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 摺動性シート物品

(57) 【要約】

【課題】 ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリオレフィンおよび特定のビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物との水添ブロック共重合体がそれぞれ特定割合の樹脂組成物から成る、摺動性に優れた薄肉シートおよびそのシートを加工して得られる摺動性物品。

【解決手段】 特定のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物から成る本発明の摺動性に優れた薄肉シートおよびそれを加工して得られる摺動性物品は、優れた摺動特性と耐熱性および耐衝撃性を有し、表面外観にも優れており、繰り返し動的接触がある各種摺動部材として産業上有用である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) ポリフェニレンエーテル、またはポリフェニレンエーテルとスチレン系樹脂との混合物からなるポリフェニレンエーテル系樹脂50～85重量%、

(b) ポリオレフィンが3～20重量%、(c) ビニル芳香族化合物の結合量が20～40重量%で、かつ重量平均分子量15万以上であるビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物との水添ブロック共重合体(HA)が5～30重量%の樹脂組成物から成る、摺動性に優れた薄肉シートおよびそのシートを加工して得られる摺動性物品。

【請求項2】 (d) ビニル芳香族化合物の結合量が40重量%以上であるビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物との水添ブロック共重合体(HB)を、さらに3～20重量%を含む請求項1記載の樹脂組成物からなることを特徴とする、摺動性に優れた薄肉シートおよびそのシートを加工して得られる摺動性物品。

【請求項3】 (c) 水添ブロック共重合体(HA)の重量平均分子量が20万以上、(d) 水添ブロック共重合体(HB)のビニル芳香族化合物の結合量が50重量%以上であることを特徴とする樹脂組成物から成る、請求項1および2記載の摺動性に優れた薄肉シートおよびそのシートを加工して得られる摺動性物品。

【請求項4】 厚みが1mm以下の請求項1、2および3記載の摺動性に優れた薄肉シートおよびそのシートを加工して得られる摺動性物品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐熱性、摺動性および耐衝撃性に優れ、一般にフィッシュアイ、ブツと言われる、ゲル状の異物の少ない、摺動性に優れた薄肉シートおよびそれを加工して得られる摺動性物品に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ポリフェニレンエーテルは、機械的性質、電気特性、耐熱性に優れ、吸水性が低くかつ寸法安定性に優れるため、例えば、工業部品、電気・電子部品、事務機器、ハウジング、自動車部品、精密部品などの各種用途に実用化されている。しかしながら、これら実用化されているポリフェニレンエーテル系樹脂塑性物は非結晶性樹脂の欠点ともいえる自己潤滑性が悪く、動摩擦係数が高いため、摩擦熱により溶融し、軸受、ギア等の接触・回転等の部位をもつ摺動部材とし使用できない欠点を有している。このため、例えば、特開昭50-22040号公報では、ポリフェニレンエーテルに鉱油等を添加することにより摺動性を改良する提案がなされているものの、成形物表面に銀状痕が発生し、実用に耐えない。また、特開昭61-185560号公報には、ポリフェニレンエーテル系樹脂にチタン酸カリウム、ウィスカー及び粉末状高密度ポリエチレンを含む組成物が耐摩耗性に優れた摺動部材用樹脂組成物を与える旨の

提案があるが、ここで得られる組成物の成形体は極度な層剥離現象が起こるほかに、連続摩擦走行試験後の摩擦面に変形(窪み)を生ずる。

【0003】さらに、特開昭62-141062号公報には、ポリフェニレンエーテル系樹脂とアルキルジフェニルエーテルからなる樹脂組成物が提案され、動摩擦係数の低下、限界PV値の向上が見られるものの添加剤に起因した耐熱性の低下があり、連続摩擦走行試験中に溶融現象が起こり、摩擦摩耗量も多くなり実用に耐えない。さらに、特開平4-7357号公報、特開平4-279697号公報には、ポリフェニレンエーテルと動摩擦係数の低いポリオレフィン、およびコンパティビライザーとしてのヤング率1500kg/cm<sup>2</sup>以上のビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物とのブロック共重合体またはその水素添加物を特定の分散形態に制御することにより、層剥離、ウェルド強度、耐摩擦・磨耗特性に優れた樹脂摺動部材が開示されている。しかしながら、これらの発明においては、優れた摺動効果を発揮するものの、より高い耐衝撃強度を兼ね備えた高耐久性の要求に対しては十分ではなかった。また、特に厚みが1mm以下の薄肉シートの押出性は満足できるものではなく、耐熱性、耐久性に優れた薄肉シートを得ることができなかった。さらには、耐熱性、耐衝撃性および摺動特性に優れた高耐久性の薄肉シートを得るための知見がなかった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物から成り、耐熱性、耐摺動性および耐衝撃性に優れ、一般にフィッシュアイ、ブツと言われる、ゲル状の異物の少ない高耐久性の摺動性に優れた薄肉シートおよびそれを加工して得られる摺動性物品を提供することである。

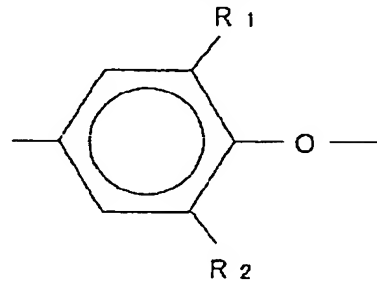
## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、ポリフェニレンエーテル、ポリオレフィンおよび特定のビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物との水添ブロック共重合体を基本成分とし、各成分が特定割合よりなる樹脂組成物が薄肉シート押出性に優れ、得られた薄肉シートおよびそれを加工して得られた成形物品が上記課題を達成することを見いだし本発明に到った。

【0006】すなわち、本発明は、(a) ポリフェニレンエーテル、またはポリフェニレンエーテルとスチレン系樹脂からなる混合物が50～85重量%、(b) ポリオレフィンが3～20重量%、(c) 結合スチレン量20～40重量%で、かつ重量平均分子量15万以上であるビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物との水添ブロック共重合体(HA)が5～30重量%、好ましくは、さらに(d) ビニル芳香族化合物の結合量が40重量%以上であるビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物との

水添ブロック共重合体(HB)が3~20重量%の樹脂組成物から成る、摺動性に優れた薄肉シートおよびそのシートを加工して得られる摺動性物品である。

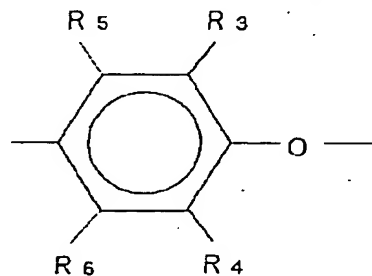
【0007】以下、本発明について詳しく説明する。本\*



一般式(1)

【0009】

※ ※【化2】



一般式(2)

【0010】(式中、R1、R2、R3、R4、R5、R6は独立に炭素1~4のアルキル基、アリール基、ハロゲン、水素を表す。但し、R5、R6は同時に水素ではない)を繰り返し単位とする単独重合体、あるいは共重合体を使用できる。ポリフェニレンエーテルの単独重合体の代表例としては、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2, 6-ジエチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-n-プロピル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2, 6-ジ-n-プロピル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-n-ブチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-イソプロピル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-クロロエチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-ヒドロキシエチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-クロロエチル-1, 4-フェニレン)エーテル等のホモポリマーが挙げられる。

【0011】ポリフェニレンエーテル共重合体は、2, 6-ジメチルフェノールと2, 3, 6-トリメチルフェノールとの共重合体あるいはo-クレゾールとの共重合体あるいは2, 3, 6-トリメチルフェノール及びo-クレゾールとの共重合体等、ポリフェニレンエーテル構造を主体としてなるポリフェニレンエーテル共重合体を包含する。

【0012】また、本発明のポリフェニレンエーテルには、本発明の主旨に反しない限り、従来ポリフェニレンエーテル中に存在させてもよいことが提案されている他

30

40

\*発明で用いる(a)ポリフェニレンエーテルとは、次に示す一般式(1)および/または一般式(2)、

【0008】

【化1】

の種々のフェニレンエーテルユニットを部分構造として含んでいても構わない。少量共存させることが提案されているものの例としては、特願昭63-12698号公報及び特開昭63-301222号公報に記載されている、2-(ジアルキルアミノメチル)-6-メチルフェニレンエーテルユニットや、2-(N-アルキル-N-フェニルアミノメチル)-6-メチルフェニレンエーテルユニット等が挙げられる。また、ポリフェニレンエーテルの主鎖中にジフェノキノン等が少量結合したものも含まれる。さらに、例えば特開平2-276823号公報、特開昭63-108059号公報、特開昭59-59724号公報等に記載されている、炭素-炭素二重結合を持つ化合物により変性されたポリフェニレンエーテルも含む。

【0013】本発明に用いるポリフェニレンエーテルは、30℃下のクロロホルム溶液で測定された固有粘度が0.35~0.60のものが好ましく、0.45~0.55のものがより好ましい。本発明においては、耐熱性および他の特性を損なわない範囲で、ポリフェニレンエーテルの一部をスチレン系樹脂で置き換えることができる。

【0014】本発明で(a)を構成する他の成分としてポリフェニレンエーテルと混合して用いられるスチレン系樹脂とは、スチレン系化合物、スチレン系化合物と共重合可能な化合物をゴム質重合体存在または非存在下に重合して得られる重合体である。スチレン系化合物の具体例としては、スチレン、α-メチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、モノクロロスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、エチルスチ

50

レン等が挙げられる。また、スチレン系化合物と共重合可能な化合物としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート等のメタクリル酸エステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル化合物類；無水マレイン酸等の酸無水物等が挙げられ、スチレン系化合物とともに使用される。共重合可能な化合物の使用量は、スチレン系化合物との合計量に対して20重量%以下が好ましく、さらに好ましくは15重量%以下である。

【0015】また、ゴム質重合体としては共役ジエン系ゴムあるいは共役ジエンと芳香族ビニル化合物との共重合体あるいはエチレン-プロピレン共重合体系ゴム等が挙げられる。具体的には特に、ポリブタジエンおよびスチレン-ブタジエン共重合体が好ましい。また、不飽和ゴム質重合体を用いる場合に、部分的に水素添加した部分水添ゴム状重合体を用いることが好ましい。

【0016】該スチレン系樹脂として特に好ましいのは、ポリスチレンおよびゴム変性ポリスチレンである。本発明のスチレン系樹脂の製造方法は限定されるものではなく、当業者に良く知られている塊状重合、溶液重合、乳化重合、懸濁重合のいずれを用いても良い。本発明で用いる(b)ポリオレフィン、通常の成形材料として用いられる数平均分子量が30,000以上のポリオレフィンであり、例えば、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、超高分子量高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、密度0.90未満の超低密度ポリエチレン、アイソタクチックポリプロピレンや、エチレン、プロピレン、他の $\alpha$ -オレフィン、不飽和カルボン酸またはその誘導体の中から選ばれる2種以上の化合物の共重合体、例えばエチレン/ブ

テン-1共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、プロピレン/エチレン(ランダム、ブロック)共重合体、プロピレン/1-ヘキセン共重合体、プロピレン/4-メチル-1-ペンテン共重合体、およびポリ(4-メチル-1-ペンテン)、ポリブテン-1等を挙げることができる。これらのポリオレフィンのうち、ポリエチレンが好ましく、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレンが好ましい。

【0017】本発明で用いる(c)および(d)の水添ブロック共重合体は、ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物から成るブロック共重合体に水素添加したものであり、共重合した共役ジエン化合物に基づくオレフィン性二重結合の少なくとも80%以上、好ましくは95%以上が水素添加されたものである。そしてこの水素添加率は通常、赤外分光光度計やNMR等で知ることができる。ビニル芳香族化合物の重合体ブロック(A)と共役ジエン化合物の重合体ブロック(B)の結合の具体例としては、A-B、A-B-A、A-B-A-B、(A-

B)、 $\cdot Si$ などが挙げられる。

【0018】ビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物のブロック共重合体を構成するビニル芳香族化合物としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-第3ブチルスチレン、ジフェニルエチレン等のうちから1種または2種以上が選択でき、中でもスチレンが好ましい。また、共役ジエン化合物としては、例えばブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン等のうちから1種または2種以上が選ばれ、中でもブタジエン、イソプレンおよびこれらの組み合わせが好ましい。

【0019】また、本発明で用いる(c)ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物との水添ブロック共重合体(HA)は、結合スチレン量が20~40重量%、好ましくは30~40重量%、かつ重量平均分子量が15万以上、好ましくは20万以上である。さらに、本発明で用いる(d)ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物との水添ブロック共重合体(HB)は、ビニル芳香族化合物の結合量が40重量%以上、好ましくは50~90重量%であり、重量平均分子量が5万以上のものである。

【0020】これらの上記した水添ブロック共重合体は、上記した構造を有するものであればどのような製造方法で得られるものであってもかまわない。公知の製造方法の例としては、例えば、特開昭47-11486号公報、特開昭49-66743号公報、特開昭50-75651号公報、特開昭54-126255号公報、特開昭56-10542号公報、特開昭56-62847号公報、特開昭56-100840号公報、英国特許第1130770号および米国特許第3281383号および同第3639517号に記載された方法や英国特許第1020720号および米国特許第3333024号および同第4501857号に記載された方法がある。

【0021】水添ブロック共重合体は、例えば、商品名「タフテック」、「クレイトンG」、「セプトン」などが市販されている。本発明の薄肉シートおよびそのシートを加工して得られる物品を基本的に構成する樹脂組成物の各成分の配合割合は、(a)ポリフェニレンエーテル、またはポリフェニレンエーテルとスチレン系樹脂からなる混合物が50~85重量%、好ましくは60~80重量%、(b)ポリオレフィンが3~20重量%、好ましくは5~15重量%、(c)水添ブロック共重合体(HA)が5~30重量%、好ましくは10~25重量%であり、かつ(d)水添ブロック共重合体(HB)を使用する場合は3~20重量%である。

【0022】押出成形法については、前記の原材料を用いたものであれば、通常熱可塑性樹脂のフィルム、シート成形において用いられるTダイを用いた押出成形が可能である。押出成形条件は、構成する樹脂組成物の耐熱性や熔融粘度により適宜選択するが、通常押出温度およびダイ温度としては250~350℃の範囲である。

Tダイの構造については、フィルムあるいはシートの厚薄精度の向上のため、ストレートマニホールドあるいはコートハンガー型マニホールドが用いられ、コートハンガー型が好ましく用いられる。また、キャスティングロールは、一般的なロールでも構わないが、複数のロールがベルトでつながれたベルト式のものが好ましく、その後の熱成形品の賦形性や偏肉性などの品質の上で優れている。

【0023】押出成形により得られた薄肉シートは所望の大きさに裁断し、そのまま使用することもできるが、さらに、そのシートを圧空成形や真空成形等の熱成形により所望の形状に成形でき、高耐熱・高耐久性が要求される各種シートおよびフィルム、各種耐熱トレイ用途に使用できる。本発明においては、シートおよび成形品の性質（耐熱性、剛性、優れた耐衝撃性、摺動性のバランス、フィルム・シート上のブツの発生）を損なわない範囲で、可塑剤、安定剤、紫外線吸収剤、難燃剤、着色剤、離型剤及びガラス繊維、炭素繊維等の繊維状補強剤、更にはガラスビーズ、炭酸カルシウム、タルク等の充填剤を添加することができる。安定剤としては、亜リン酸エステル類、ヒンダードフェノール類、アルカノールアミン類、酸アミド類、ジチオカルバミン酸金属塩類、無機硫化物、金属酸化物類の中から単独または組み合わせで配合することができる。また、従来より樹脂の加工助剤として用いられるワックス等の滑剤や超高分子量ポリマーなどの金属剥離剤はシート押出性の向上やシートの外観不良を抑制するために有効である。その他の配合剤として、特に導電性カーボンブラックの配合はIC部材用途に有用である。

【0024】本発明の薄肉シートを構成する樹脂組成物を得る方法としては、例えば、単軸押出機、二軸押出機、ロール、ニーダー、バンバリーミキサー等による加熱熔融混練方法が挙げられるが、中でも二軸押出機を用いた熔融混練方法が最も好ましい。この際の熔融混練温度は、特に限定されるものではないが、通常250～350℃の範囲で任意に選択する。

#### 【0025】

【発明の実施の態様】以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の例に限定されるものではない。実施例における材料の特性は、下記の方法で評価した。ここで、熱変形温度とアイゾット衝撃強度については薄肉シートでは測定できないため、射出成形品を用いて測定した。

##### 1) 加熱変形温度

ASTM D-648に準拠し、荷重18.6kg/cm<sup>2</sup>で測定した。

##### 2) アイゾット衝撃強度

ASTM D-256に準拠して測定した。

##### 3) シート押出性・シート外観

スクリー径40mmφの単軸シート押出機、リップす

き間を1.2mmに調節した巾500mmのTダイを用いて、押出機のシリンダー温度300℃、ダイ温度300℃にて、厚さ0.15mmのシートを押出成形した。その際に、シートの厚み調節のし易さや引き取りのし易さなどのシート押出性および引き取られたシートの表面外観（フィッシュアイやブツの発生量）を目視判定した。その結果、良好なものは○、劣るものは×、その中間レベルと判断されたものは△、で表示した。

#### 4) 摺動性試験

- 10 直径5mm、長さ15mmの円柱形状の先端に、半径が1.25mmで水平長さ4.5mmの半円柱の平面部がついた形をしたポリエチレンテレフタレート樹脂製ピン（射出成形品）を半円柱が押出シートと接するように取付け、可動プレート上に貼付された、厚み0.15mmの押出シートに押し付け、ピンの上部に500gの荷重をかける。その後、可動プレートを速度30mm/秒で、20mmを往復運動させるピン/プレート法の摩擦・磨耗促進試験を行い、往復回数10000回の時の摩擦係数を測定した。摩擦係数が小さいほど摺動性に優れる。その結果、良好なものは○、劣るものは×、その中間レベルと判断されたものは△、で表示した。

#### 5) 層状剥離試験

型締圧80トンの射出成形機を用い、シリンダー温度310℃、金型温度120℃にて、ASTM D-638に準じた引っ張り試験片を成形し、繰り返し折り曲げたときの層状剥離の有無を目視判定した。

【0026】実施例で用いた各成分は、以下のものである。

PPE-1: 30℃下のクロロホルム溶液で測定した固有粘度が0.46 (dl/g) のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル

PPE-2: 30℃下のクロロホルム溶液で測定した固有粘度が0.38 (dl/g) のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル

PS-1: 旭化成工業(株)製、ホモポリスチレン685

PS-2: ゴム含量12重量%のハイインパクトポリスチレン

PE-1: 旭化成工業(株)製、低密度ポリエチレンサンテックLD-M1804

EP-1: 三井石油化学(株)製、エチレン-プロピレン共重合体、タフマーP-0680

SEB-1: A-B-A型のスチレン-ブタジエンブロック共重合体の水素添加物。(重量平均分子量240,000、スチレンブロック含有量30重量%、ポリブタジエン部の水素添加率99.9%)

SEB-2: A-B-A-B型のスチレン-ブタジエンブロック共重合体の水素添加物。(重量平均分子量90,000、スチレンブロック含有量60重量%、ポリブタジエン部の水素添加率99.9%)

SEB-3: A-B-A-B型のスチレン-ブタジエンブロック共重合体の水素添加物。(重量平均分子量80,000、スチレンブロック含有量30重量%、ポリブタジエン部の水素添加率99.9%)

SB-1: 水素添加していない(A-B)<sub>n</sub>-Si型のスチレン-ブタジエンブロック共重合体。(重量平均分子量140,000、スチレンブロック含有量30重量%)

【0027】

【実施例1～6、比較例1～3】表1に示す各組成物を、シリンダー温度320℃に設定したスクリー径25mmの二軸押出機により250rpmで熔融混練し、\*

\*組成物ペレットを得た。次に、その組成物ペレットを、型締圧80トンの射出成形機を用い、シリンダー温度310℃、金型温度120℃にて試験片を成形し、加熱変形温度およびアイゾット衝撃強度を測定した。

【0028】さらに、その組成物ペレットを、スクリー径40mmφの単軸シート押出機、リップすき間を1.2mmに調節した巾500mmのTダイを用いて、押出機のシリンダー温度300℃、ダイ温度300℃、ロール温度約100℃にて、厚さ0.15mmのシートを押出成形した。評価結果を表1に示す。

【0029】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3
組成物 (重量%)	PPE-1	50		35	60	50	50	50	50	50
	PPE-2		50							
	PS-1	25		20	5	15	21	20	23	20
	PS-2		25							
	PE-1	5	5	10	7	7		10	7	5
	EP-1						7			
	SEB-1	15	20	20	15	10	12			
	SEB-2	5		15	13	18	10	20		10
	SEB-3								20	
評価結果	SB-1									15
	加熱変形温度	℃	134	138	121	150	143	137	133	136
	アイゾット 衝撃強度	kg·cm/cm	56	62	57	53	47	48	27	34
	摩擦係数	—	0.33	0.35	0.23	0.28	0.28	0.26	0.25	0.30
	シート押出性	—	○	△	○	○	○	○	△	△
	シート外観	—	○	○	○	○	○	○	○	×
評価結果	層状剥離	—	○	△	○	○	○	○	△	×

【0030】

【発明の効果】本発明の特定のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物から成る、薄肉シートおよびそれを加工し※30

※て得られる摺動性物品は、優れた摺動特性と耐熱性および耐衝撃性を有し、表面外観にも優れており、繰り返し動的接触がある各種摺動部材として有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. °

識別記号

F I

//(C 0 8 L 71/12

25:00

53:02

23:02)